

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 03-160735  
 (43)Date of publication of application : 10.07.1991

---

(51)Int.Cl. H01L 21/365  
 // H01L 33/00  
 H01S 3/18

---

(21)Application number : 01-300265 (71)Applicant : DAIDO STEEL CO LTD  
 (22)Date of filing : 17.11.1989 (72)Inventor : KATO TOSHIHIRO  
 SAKA TAKASHI

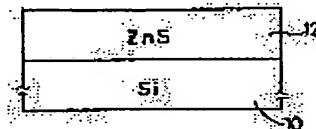
---

## (54) ZINC SULFIDE COMPOUND SEMICONDUCTOR

## (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a zinc sulfide compound semiconductor which is mechanically strong, easy and economical for manufacturing, and having a good crystal property by hetero-epitaxially growing a  $\beta$ -type zinc sulfide compound semiconductor on the (0, 0, 1) surface of a silicon single crystal substrate.

CONSTITUTION: A  $\beta$ -type lattice zinc sulfide compound semiconductor layer (ZnS layer) 12 is hetero-epitaxially grown and formed on a silicon single crystal substrate (Si substrate) 10. An n-type zinc sulfide compound semiconductor layer and a p-type zinc sulfide compound semiconductor layer are successively laminated on this ZnS layer 12, and blue light is emitted from the interface between these n-type zinc sulfide compound semiconductor layer and p-type zinc sulfide compound semiconductor layer. Herein, the growth surface of the Si substrate 10 is basically the (0, 0, 1) surface, but it is inclined by 2° in the direction of (1, 1, 0). Thus, the  $\beta$ -type zinc sulfide compound semiconductor which is mechanically strong, easy and economical for manufacturing, and having a good crystal property, can be obtained.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑪ 公開特許公報 (A)

平3-160735

⑫ Int. Cl. 5

H 01 L 21/365  
// H 01 L 33/00  
H 01 S 3/18

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成3年(1991)7月10日

D

7739-5F  
8934-5F  
6940-5F

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 硫化亜鉛系化合物半導体

⑮ 特 願 平1-300265

⑯ 出 願 平1(1989)11月17日

⑰ 発明者 加藤 俊宏 愛知県春日井市中央台8丁目7番地の4

⑱ 発明者 坂 貴 愛知県名古屋市天白区御幸山1201番地

⑲ 出願人 大同特殊鋼株式会社 愛知県名古屋市中区錦1丁目11番18号

⑳ 代理人 弁理士 池田 治幸 外2名

## 明細書

## 1. 発明の名称

硫化亜鉛系化合物半導体

## 2. 特許請求の範囲

シリコン単結晶基板の(0, 0, 1)面の上に  
 $\beta$ 型硫化亜鉛系化合物半導体をヘテロエピタキシ  
 ャル成長させたことを特徴とする硫化亜鉛系化合  
 物半導体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 産業上の利用分野

本発明は、硫化亜鉛系化合物半導体に関するも  
 のである。

## 従来の技術

青色光、紫色光などの短波長の光を発光させる  
 ための発光素子の材料として硫化亜鉛系化合物半  
 導体が注目されている。このような硫化亜鉛系化  
 合物半導体を用いれば、青色光や紫色光を効率良  
 く出力するLEDや、半導体レーザーが得られる  
 のである。

## 発明が解決すべき課題

ところで、上記硫化亜鉛系化合物半導体のうち  
 $\beta$ 型格子のものは、一般に硫化ガリウム半導体基  
 板の上にヘテロエピタキシャル成長させられるこ  
 とにより得られている。しかし、上記硫化ガリウ  
 ム半導体基板は、機械的に脆く、毒性があり、小  
 径のウェーベしか得られず、しかも高価であるた  
 め、硫化亜鉛系化合物半導体の製造効率が低く、  
 製品の機械的強度が充分に得られず、しかも、製  
 品が高価となる欠点があった。また、上記のよう  
 に硫化ガリウム半導体基板の上にヘテロエピタキ  
 ャル成長させられることにより得られた硫化亜  
 鉛系化合物半導体は、比較的充分な結晶性が得  
 られず、製品の性能が充分に得られない場合があ  
 った。

本発明は以上の事情を背景として為されたもの  
 であり、その目的とするところは、機械的に強く  
 製造が容易にかつ安価にでき、しかも結晶性のよ  
 い硫化亜鉛系化合物半導体を提供することにある。

## 課題を解決するための手段

かかる目的を達成するための本発明の要旨とす

るところは、シリコン単結晶基板の(0.0.1)面の上に $\beta$ 型硫化亜鉛系化合物半導体をヘテロエピタキシャル成長させたことにある。

#### 作用および発明の効果

このようにすれば、シリコン単結晶の(0.0.1)面と $\beta$ 型硫化亜鉛系化合物半導体との間の格子定数の不整合性が小さくなり、硫化ガリウム半導体と $\beta$ 型硫化亜鉛化合物半導体との間の格子不整合性4.3%と比較して大幅に改善されるので、結晶性の高い $\beta$ 型硫化亜鉛化合物半導体が得られる。しかも、シリコン単結晶は、硫化ガリウム半導体と比較して、機械的強度が高く、毒性が無く、大径のウェーハが得られ、また安価であるので、機械的に強く製造が容易にかつ安価にできる硫化亜鉛系化合物半導体を得ることができる。しかも、シリコン単結晶は、硫化ガリウム半導体と比較して熱伝導率が3倍であるので、従来の硫化ガリウム半導体を基板とする場合に比較して、高い出力のLEDや半導体レーザーを作ることができる。

の上に気相成長させられたものである。そして、このようにして得られたZnS層12は、二結晶X線回折半値幅が40秒であり、高い結晶性を示している。このようにZnS層12の結晶性が高い理由は、S1基板10がダイヤモンド型の結晶格子を備え、且つZnS層12がそのダイヤモンド型の結晶格子と類似の閃亜鉛鉱型結晶格子を備えるとともに、S1基板10とZnS層12との結晶格子の不整合性が0.2%程度であるからである。

第2図の実施例では、 $\beta$ 型格子の硫化亜鉛系化合物半導体層としてZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>層14がS1基板10の上にヘテロエピタキシャル成長させられることにより形成されている。この場合には、前記の成長条件において、原料ガスDEZn、H<sub>2</sub>S、およびH<sub>2</sub>Seの混合比を、(H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>Se)/DEZnが2.0、H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>Se)が1.0乃至0.8程度となるようにする。これにより、ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>の混晶比xを零より0.5までの範囲で制御できる。

#### 実施例

以下、本発明の一実施例を図面に基づいて詳細に説明する。

第1図において、シリコン単結晶基板(S1基板)10の上には、 $\beta$ 型格子の硫化亜鉛化合物半導体層(ZnS層)12がヘテロエピタキシャル成長させられることにより形成されている。このZnS層12の上には、n型硫化亜鉛化合物半導体層およびp型硫化亜鉛化合物半導体層が順次積層され、それらn型硫化亜鉛化合物半導体層およびp型硫化亜鉛化合物半導体層の界面から青色光が発光させられる。

上記のS1基板10の成長面は、基本的には(0.0.1)面であるが、(1.1.0)方向へ2°傾斜させられている。前記ZnS層12は、成長温度450°C、成長時間60分、總ガス流量40000mL/min、原料ガスDEZnおよびH<sub>2</sub>Sのガス混合比(H<sub>2</sub>S/DEZn)が2.0、DEZnガス流量が2×10<sup>-3</sup>mol/minの条件下で4μmの厚みまで、上記S1基板10の成長面

第3図の実施例では、S1基板10の上に、格子定数を整合させるための緩衝層として化合物半導体ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>から成るZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>層16がたとえば0.1μm程度成長させられており、その上には、化合物半導体ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>から成るZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>層18が $\beta$ 型格子の硫化亜鉛系化合物半導体層としてたとえば3μm程度成長させられている。上記ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>層16の成長に際しては、前記の成長条件において、原料ガスDEZn、H<sub>2</sub>S、およびH<sub>2</sub>Seの混合比を、(H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>Se)/DEZnが2.0、H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>Se)が0.95程度となるようにして、10分間の成長操作が行われる。また、上記ZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>層18の成長に際しては、前記の成長条件において、原料ガスDEZn、H<sub>2</sub>S、およびH<sub>2</sub>Seの混合比を、(H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>Se)/DEZnが2.0、H<sub>2</sub>S/(H<sub>2</sub>S+H<sub>2</sub>Se)が0.8程度となるようにして、60分間の成長操作が行われる。上記のようにして得られたZnS<sub>x</sub>Se<sub>1-x</sub>層18の二

結晶X線回折半値幅は150秒であり、比較的高い結晶性を示している。因に、上記 $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 層16が設けられておらず、 $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 層18がSi基板10の上に直接成長させられた場合には、280秒となる。

第4図の実施例では、上記第3図の実施例の $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 層(緩衝層)16に変えて、Seの割合が $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 層18における割合に接近するように順次増加し且つSの割合が $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 層18における割合に接近するように順次減少する多数の層から成る緩衝層20が設けられている。この緩衝層20は、格子定数を整合させるための緩衝層として化合物半導体 $ZnS_xSe_{1-x}$ から成り、xが1.0から0.5に向かって連続的に変化させられているのである。

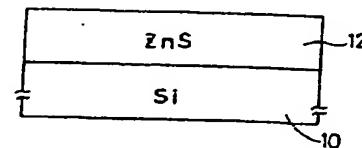
上述のように、本実施例によれば、シリコン単結晶から成るSi基板10の(0.0.1)面と $\beta$ 型硫化亜鉛系化合物半導体との間の格子定数の不整合性は小さくなり、砒化ガリウム半導体と $\beta$ 型硫化亜鉛化合物半導体との間の4.3%と比較し

て大幅に改善されるので、前記の $ZnS$ 層12、 $ZnS_xSe_{1-x}$ 層14、 $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 層18に示すような結晶性の高い $\beta$ 型硫化亜鉛系化合物半導体層が得られる。しかも、シリコン単結晶から成るSi基板10は、砒化ガリウムGaAs系半導体と比較して、機械的強度が高く、毒性が無く、6乃至8インチの大径のウェーハが得られ、また安価であるので、機械的に強く製造が容易かつ安価な青色LEDや青色半導体レーザーなどの硫化亜鉛系化合物半導体装置を提供することができる。しかも、シリコン単結晶から成るSi基板10は、砒化ガリウムGaAs系半導体と比較して熱伝導率が3倍であるので、従来の砒化ガリウム半導体を基板とする場合に比較して、高い出力のLEDや半導体レーザーを作ることができるのである。

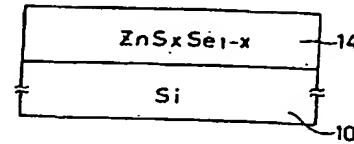
なお、上述したのはあくまでも本発明の一実施例であり、本発明はその趣旨を逸脱しない範囲において種々変更が加えられるものである。

#### 4. 図面の簡単な説明

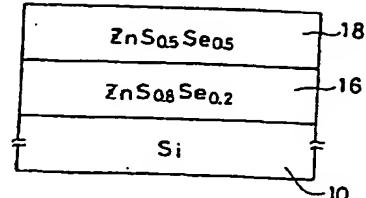
第1図



第2図



第3図



第1図は本発明の一実施例の構成を説明する図である。第2図、第3図、第4図は、本発明の他の実施例をそれぞれ示す第1図に相当する図である。

10：シリコン単結晶基板

12： $\beta$ 型硫化亜鉛化合物半導体層

14： $ZnS_xSe_{1-x}$ 層( $\beta$ 型硫化亜鉛系化合物半導体)

16： $ZnS_{0.5}Se_{0.5}$ 層( $\beta$ 型硫化亜鉛系化合物半導体)

出願人 大同特殊鋼株式会社

代理人 弁理士 池田治幸  
(ほか2名)

池田治幸  
(ほか2名)

第4図

